



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 16 154 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 F 10/00
C 08 F 32/00
C 08 F 4/642
C 08 F 4/68

⑳ Aktenzeichen: 198 16 154.9
㉔ Anmeldetag: 9. 4. 98
㉔③ Offenlegungstag: 21. 10. 99

DE 198 16 154 A 1

⑦① Anmelder:
Rieger, Bernhard, Prof. Dr., 89075 Ulm, DE

⑦④ Vertreter:
PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80336
München

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 28 30 160 A1
EP 07 07 016 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Lineare isotaktische Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung sowie eine Katalysatorkombination
- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein aus einem oder mehreren C₂- bis C₂₀-Olefinen aufgebautes lineares isotaktisches Polymer, dessen Isotaktizität durch eine statistische Verteilung von Stereofehlern in der Polymerkette im Bereich von 25-60% [mmmm]-Pentadenkonzentration liegt, wobei eine willkürliche oder auch regelmäßige Abfolge von isotaktischen und ataktischen Blöcken ausgeschlossen ist und das Polymer ein mittleres Molekulargewicht Mw im Bereich 100000 bis 800000 g/mol und einen TG von -50 bis +30 aufweist.

DE 198 16 154 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft lineare isotaktische Polymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung, wobei die Isotaktizität der linearen Polymere durch eine statistische Verteilung von Stereofehlern in der Polymerkette, im Bereich von 25–60% [mmmm]-Pentadenkonzentration liegt.

Isotaktische Polymere finden seit langer Zeit Interesse als Kunststoffe zur Herstellung von Artikeln mit relativ guter Formbeständigkeit, wie beispielsweise Verkleidungen von Haushaltsgeräten. In der Regel sind diese isotaktischen Polymere mit Propylen als Monomer hochkristallin und daher relativ hart und wenig oder gar nicht schlagzäh, so daß sie nur für Anwendungsgebiete in denen diese Eigenschaften wünschenswert sind, in Frage kommen.

In jüngster Zeit sind verschiedene Versuche unternommen worden, auch Polypropylen mit elastischen Eigenschaften herzustellen. In der EP 0 707 016 A1 ist eine Katalysatorzusammensetzung und ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben. Die in der EP 0 707 016 A1 beschriebenen Katalysatoren bestehen im wesentlichen aus einer Metallocenverbindung, die einen Inden- und Fluorenring aufweist, die über C, Si oder Ge verbrückt sind. Bei der Metallocenverbindung ist es dabei offensichtlich wesentlich, daß im Indenringsystem zumindest der mit R⁴ bezeichnete Rest nicht Wasserstoff ist. Wenn dieser Rest R⁴ Wasserstoff ist, dann werden die Effekte, wie sie in der vorstehend erwähnten europäischen Patentanmeldung beschrieben sind, nicht erreicht (S. 6, ab Z. 57 bis S. 7, Z. 3). Die mit den in der EP 0 707 016 A1 beschriebenen mit Metallocenen hergestellten Polymere, hier insbesondere das mit diesen Metallocenen hergestellte Polypropylen, weist jedoch wie aus den Beispielen und den Graphiken ersichtlich, nur unbefriedigende Eigenschaften in bezug auf das elastische Verhalten auf.

Ausgehend hiervon ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung Polymere aus olefinisch ungesättigten Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die nicht nur thermoplastische sondern gleichzeitig thermoplastische-elastische Eigenschaften aufweisen und damit für viele Einsatzfelder einsetzbar sind. Es ist weiterhin eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein hierfür geeignetes Verfahren zur Herstellung der Polymere vorzuschlagen und deren Verwendung anzugeben.

Die Aufgabe wird in bezug auf die Polymere selbst durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1, in bezug auf das Verfahren zur Herstellung der Polymere durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 11 und in bezug auf die Verwendung durch Patentanspruch 18 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß werden somit lineare, thermoplastische, elastische Polymere aus einer olefinisch ungesättigten Verbindung mit einer isotaktischen Anordnung der Monomereinheiten und einer statistischen Verteilung isolierter Stereofehler entlang der einzelnen Ketten und einem mittleren Molekulargewicht Mw der Polymere im Bereich von 100000 bis 800000 g/mol und einen TG von –50 bis +30 vorgeschlagen, wobei binäre lineare Olefine, die eine willkürliche oder auch regelmäßige Abfolge von isotaktischen und ataktischen Blöcken aufweisen, ausgeschlossen sind.

Wesentlich beim erfindungsgemäßen Polymer ist, daß die Stereofehler in der Polymerkette selbst liegen und damit eine bestimmte Pentadenkonzentration resultiert. Es hat sich dabei herausgestellt, daß bei den erfindungsgemäßen Polymeren in der Regel die [rmm]-Pentade mit maximal 2,5% der gesamten Pentadenfläche vorliegt. In vielen Fällen wurde auch gefunden, daß diese [rmm]-Pentade vollständig fehlt.

Es hat sich weiter gezeigt, daß in den meisten Fällen, die [rrrr]- und die [rrmm]-Pentade immer größer als die [rmm]-Pentade sind. Die Ermittlung der Pentadenkonzentration bei Polymeren ist an und für sich aus dem Stand der Technik bekannt und z. B. in J. A. Ewen, "Catalytic Polymerisation of Olefins", Eds. T. Keii, K. Soga; Kodansha Elsevier Pub.; Tokyo, 1986, 271 ff. beschrieben. Auch die Pentadenkonzentrationsbestimmung nach der vorliegenden Erfindung wurde mittels der in der vorstehend erwähnten Literaturstelle beschriebenen Methode durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen linearen isotaktischen Polymere weisen außer der vorstehend erwähnten spezifischen Pentadenkonzentration ein Molekulargewicht im Bereich von 100000 bis 800000, bevorzugt 110000 bis 500000, besonders bevorzugt im Bereich von 120000 bis 300000 g/mol auf. Die mittleren Molekulargewichte Mw (Gewichtsmittelwert) der erfindungsgemäßen Polymere wurde mit der Methode der Gel-Permeationschromatographie (GPC) bei 135°C mit Microstyragel als Säulenmaterial und 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel gegen engverteilte Polypropylenstandards gemessen. Die Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn (Gewichtsmittelwert/Zahlenmittelwert) der erfindungsgemäßen Polymere wurde ebenfalls mit der Methode der Gelpermeationschromatographie gemessen und beträgt im allgemeinen 1,2 bis 3,5.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen darüber hinaus eine Glasübergangstemperatur Tg im Bereich von –50°C bis +30°C, besonders bevorzugt eine Tg von –20°C bis +10°C auf. Die Glasübergangstemperatur wurde mit der DSC-Methode bestimmt.

Die erfindungsgemäßen linearen isotaktischen Polymere sind ja aus einem oder mehreren C₂-C₂₀-Olefinen aufgebaut. Bevorzugt ist es hierbei, wenn das Olefin ein C₃-C₂₀-Alk-1-en ist. Beispiele für derartige C₃-C₂₀-Alk-1-ene sind: Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen.

Außer den bereits genannten Olefinen sind auch C₅-C₂₀-Cycloolefine besonders geeignet. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornadien und seine Derivate.

Bei den linearen isotaktischen Polymeren ist besonders Polypropylen bevorzugt. Weitere geeignete Polymere sind Copolymere aus Propylen und einem C₄-C₂₀-Olefin oder einem Cycloolefin. Auch ist es möglich, Terpolymere herzustellen, die die in Patentanspruch 1 definierten Eigenschaften aufweisen, wenn sie aus Propylen, einem C₂-C₂₀-Olefinen und einem Cycloolefin aufgebaut sind.

Die erfindungsgemäßen Polymere sind beispielsweise löslich in Toluol bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 80°C, sie zeigen ausgeprägtes elastisches Verhalten im Zug-Dehnungsversuch gemessen mit einem "Standard Universal Testing Machine ZWICK 1445" wie in den Beispielen beschrieben und haben im allgemeinen eine Kristallisations-schmelztemperatur, gemessen mit der Methode der "Differenzial-Scanning-Kalometrie" (DSC) im Bereich von –50°C bis 150°C. Hervorzuheben ist insbesondere, daß sich die erfindungsgemäßen Polymere in bezug auf ihr elastisches-thermoplastisches Verhalten vom Stand der Technik auch hier von der in der Beschreibungseinleitung erwähnten EP 0 707 016 A1 deutlich unterscheiden. Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich somit insbesondere zur Herstel-

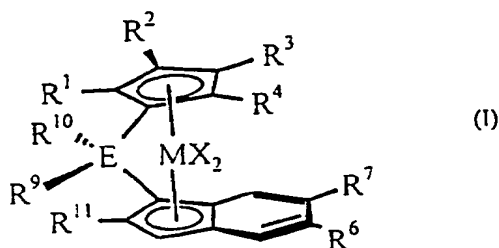
lung von Artikeln mit relativ guter Formbeständigkeit wie beispielsweise Verkleidungen von Haushaltsgeräten. Erwähnenswert ist weiterhin, daß die Polymere zum Schlagzähmodifizieren in Polymermischungen eingesetzt werden können. Die Polymere eignen sich durch ihre elastischen Eigenschaften besonders für elastische Folien, Formkörper und Dichtungen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von linearen, thermoplastischen-elastischen Polymeren aus olefinisch ungesättigten Verbindungen mit einer isotaktischen Anordnung der Monomereinheit und einer statistischen Verteilung isolierter Stereofehler entlang der einzelnen Ketten, wobei die Taktizität im Bereich zwischen 25 und 60% [mmmm]-Pentadenkonzentration variiert. Eine regelmäßige Abfolge von isotaktischen und ataktischen Blöcken ist dabei ausgeschlossen. In vielen Fällen wurde festgestellt, daß die [rmrm]-Pentade ganz fehlt oder mit max. 2,5% der gesamten Pentadenfläche vorhanden ist. Es hat sich weiter gezeigt, daß in den meisten Fällen die [rrrr]- und die [rrrm]-Pentade immer größer als die [rmrm]-Pentade sind. Das erfindungsgemäße Verfahren (Patentanspruch 11) ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß eine speziell ausgewählte Katalysatorkombination verwendet wird, die einerseits einen bestimmten genau definierten Metallkomplex enthält und andererseits einen Aktivator. Die Erfindung betrifft deshalb auch die Katalysatorkombination selbst (Anspruch 19 und 20).

Der Metallkomplex ist eine Metallocenverbindung. Dabei kommen grundsätzlich Metallverbindungen der vierten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente IVB in Frage, die als definierte Metallkomplexe vorliegen können und denen Aktivatoren zugesetzt werden. Die Metalle liegen in den Komplexen im allgemeinen formal positiv geladen vor.

Bei den Metallen kommen insbesondere Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob und Tantal in Frage, wobei das Metallatom als Rest x bevorzugt Halogen oder ein C₁-C₈-Alkyl, Aryl oder Benzyl aufweist.

Die Metallocenverbindung, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen linearen isotaktischen Polymere nach Patentanspruch 11 geeignet ist, ist durch die allgemeine Formel I definiert.

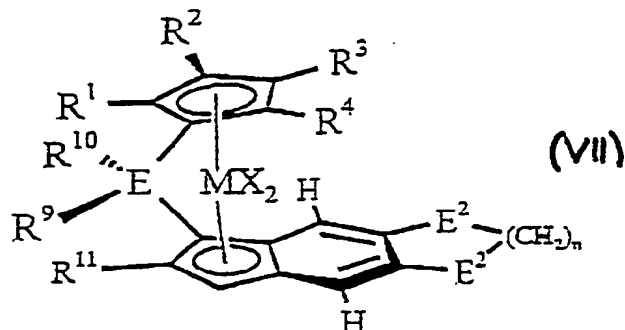


Die Reste R¹-R⁷ sind dabei ein lineares oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl, ein 5-7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits einen oder mehrere C₁-C₆-Alkylreste als Substituenten tragen kann, ein C₆-C₁₈-Aryl, Arylalkyl oder Alkylaryl wobei hier wiederum R¹, R², R³, R⁴, und R⁶, R⁷ teilweise oder gleichzeitig in 5-7-gliedrige ankondensierte Cycloalkyl- oder Arylringe eingebunden sein können.

Wesentlich bei der Metallocenverbindung nach der allgemeinen Formel I ist, daß in der allgemeinen Formel I beim Indenringsystem das den Rest R⁷ benachbarte Kohlenstoffatom und das dem Rest R⁶ benachbarte Kohlenstoffatom lediglich Wasserstoff ist. Dadurch wird gewährleistet, daß sich beim Indenringsystem durch die Reste R⁶ und R⁷ ein lineares System ausbilden kann, das sich offensichtlich bei der Herstellung der erfindungsgemäßen isotaktischen Elastomeren als besonders vorteilhaft erweist. Im Gegensatz zum Metallocenkomplex nach der EP 0 707 016 A1 sind somit an den vorstehend erwähnten Positionen lediglich Wasserstoffatome und keine Kohlenstoffatome mit weiteren Resten wie es zwingend in der vorstehend europäischen Offenlegungsschrift vorgeschrieben ist.

Geeignete verbrückende Struktureinheiten E sind hierbei 1,2-Ethyl, 1,3-Propyl, 1,4-Butyl, Kohlenstoff, Silicium oder Germanium. Die verbrückende Struktureinheit E kann dabei für den Fall, daß E Kohlenstoff, Silicium oder Germanium ist, auch noch die Reste R⁹ und R¹⁰ tragen, die dann ein C₁-C₈-Alkyl, ein 4-7-gliedriges Cycloalkyl- oder Aryl sind, wobei R⁹ und R¹⁰ auch gemeinsam mit E ein 4-7-gliedriges Cycloalkyl- oder Aryl bilden kann.

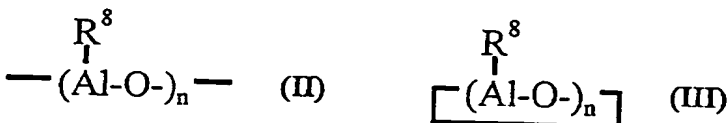
Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß ein Metallocenkomplex eingesetzt wird, wie er in der allgemeinen Formel VII wiedergegeben ist.



In der Formel VII haben alle Reste die vorstehend angegebene Bedeutung. Zum Unterschied zum Metallocenkomplex nach der allgemeinen Formel I ist nun jedoch hier am Indenringsystem zwingend vorgegeben, daß ein weiterer ankondensierter Ring vorhanden ist, der über zwei E²-Gruppen verbrückt ist.

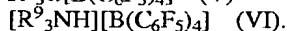
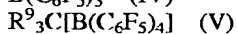
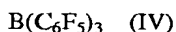
Dabei bedeutet $E_2=CH_2$, Sauerstoff oder Schwefel und n ist 1 oder 2.

Erfindungsgemäß ist ja wie in Patentanspruch 11 definiert, weiter vorgesehen, daß neben den vorstehend beschriebenen Metallocenverbindungen auch mindestens ein Aktivator zusätzlich eingesetzt wird. Die Erfindung umfaßt dabei grundsätzlich alle Aktivatoren, wie sie bisher im Stand der Technik für Metallocenverbindungen bekannt sind. Derartige



wobei hierin R^8 eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe und n eine Zahl zwischen 5 und 30 ist.

Bei der erfindungsgemäßen Katalysatorkombination können auch die vorstehend beschriebenen Verbindungen der allgemeinen Formeln II und III alleine oder in Kombination mit den nachfolgenden Aktivatoren, wie sie in den allgemeinen Formeln IV bis VI wiedergegeben sind, eingesetzt werden.



In den allgemeinen Formeln IV bis VI bedeutet hierbei R^9 eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe.

Es hat sich dabei als besonders günstig erwiesen, wenn der Metallocenkomplex nach der allgemeinen Formel I und der Aktivator nach den allgemeinen Formeln II bis VI in solchen Mengen verwendet werden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus dem Alumoxan oder Bor aus dem kationischen Aktivator und dem Übergangsmetall aus dem Metallocenkomplex im Bereich von 1 : 1 bis 106 : 1 liegt.

Als geeignete Reaktionsparameter zur Herstellung der linearen thermoplastischen elastomeren Olefinpolymeren haben sich Drücke von 1 bis 100 bar, vorzugsweise von 3 bis 20 bar und insbesondere von 5 bis 15 bar als geeignet erwiesen. Günstige Temperaturen liegen im Bereich von $-50^\circ C$ bis $200^\circ C$, bevorzugt bei 100 bis $150^\circ C$ und ganz besonders bevorzugt bei 20 bis $50^\circ C$.

Die Polymerisationsreaktionen lassen sich in der Gasphase, in Suspension und in überkritischen Monomeren und insbesondere in unter den Polymerisationsbedingungen inerten Lösungsmitteln durchführen. Insbesondere die Lösungspolymerisation hat sich für das vorliegende Herstellungsverfahren als deutlich überlegen gezeigt. Geeignete inerte Lösungsmittel sind hierfür solche, die keine reaktiven Gruppen im Molekül enthalten, also aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder Alkane, wie z. B. Propan, n-Butan, i-Butan, Pentan, Hexan, Heptan oder Gemische hiervon.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich insbesondere zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern ganz besonders für solche Anwendungsfälle, die eine Schlagzähigkeit voraussetzen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Polymere als Mischkomponenten in Kunststoffen, insbesondere in solchen, welche schlagzäh sein sollen, verwendbar.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand von mehreren Herstellungsbeispielen für die Katalysatoren und anhand von Polymerisationsbeispielen näher erläutert.

Hierbei zeigt:

Fig. 1 Zug-/Dehnungsmessungen an zwei erfindungsgemäßen Polymeren im Vergleich zu zwei Polymeren aus der EP 0 707 106 A1,

Fig. 2 eine Röntgenstrukturanalyse eines erfindungsgemäßen Metallocenkomplexes,

Fig. 3 ein NMR-Spektrum eines erfindungsgemäßen Polymeren,

Fig. 4 ein NMR-Spektrum eines weiteren erfindungsgemäßen Polymeren.

Nachfolgend wird die Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocenkomplexes beschrieben:

Fig. 1 zeigt nun im Vergleich die Zug-/Dehnungsmessungen von zwei ausgewählten Beispielen aus der EP 0 707 106 A1 im Vergleich mit zwei erfindungsgemäß hergestellten Polymeren. In der Fig. 1 sind dabei mit Vergleich Fig. 4 und Vergleich 5 die entsprechenden Beispiele aus der EP 0 707 106 A1 gemeint. Wie aus dem Vergleich dieser Zug-/Dehnungskurven mit den Zug-/Dehnungskurven der erfindungsgemäß hergestellten Polymere (PP 36 und PP 45) hervorgeht, weisen die erfindungsgemäßen Polymere ein ausgeprägtes gummielastisches Plateau auf. Im Gegensatz dazu zeigen die Polymere nach der EP 0 707 106 A1 entweder ein Fließverhalten (Fig. 4) oder das Polymer bricht bei höheren Kraftaufwendungen (Fig. 5). Gerade Gegenüberstellung zeigt deutlich die überraschenden Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Polymere, die ein ausgeprägtes gummielastisches Verhalten zeigen.

Katalysatorherstellung

Darstellung von 5,6-Cyclopenta-2-Methyl-indan-1-on

40,4 ml Methacrylsäurechlorid (387,9 mmol) werden zusammen mit 62,06 g wasserfreiem Aluminiumchlorid (20 mol% Überschuß) in 250 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, auf $78^\circ C$ abgekühlt und langsam mit 50,0 ml Indan (45,84 g, 387,9 mmol) versetzt. Während der Zugabe des Indans erfolgt ein Farbumschlag von hellgelb nach orange. Die Mischung wird vorsichtig mit verd. HCl -ag gequenchet, mit wäßriger K_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und über

Na₂SO₄ getrocknet.

Ausbeute 70,07 g (376,2 mmol) öliges Produkt, 97,0% d. Th. NMR (200 MHz, CDCl₃ 7,24 ppm): δ 1,25 ppm d (J = 6,9 Hz) 3 H Methylgruppe, δ 2,10 ppm m (J = 3,7–7,6 Hz) 2 H aliphatische Protonen der Cyclen, δ 2,62 ppm m 2 H aliphatische Protonen des Indanondrings, δ 2,86 ppm m (J = 11–14 Hz) 4 H aliphatische Protonen der Cyclen, δ 3,25 ppm m (J = 7,0 Hz) 1 H aliphatisches Proton des Indanonsystems, δ 7,21 und 7,51 ppm s 2 H aromatisch MS (GC-MS) m/z 186 (M+ 100%), (186,251 mol⁻¹).

Darstellung von 5,6-Cyclopenta-2-Methylindan-1-ol

70,07 g (376,2 mmol) des 2-Methyl-5,6-cyclopentylindan-1-ons werden mit 5 g LiAlH₄ in 200 ml Et₂O reduziert, indem man das Keton langsam (2 h) zu einer eisgekühlten Suspension von LiAlH₄ tropft. Man läßt über Nacht rühren, quencht mit H₂O, wobei die Farbe der Lsg. von lindgrün nach hellgelb wechselt. Nun werden 15 ml HCL konz. zugegeben und die Emulsion 1 h gerührt. Die etherische Phase wird abgetrennt, mit 200 ml K₂CO₃-Lösung neutralisiert und dreimal mit Wasser gewaschen. Danach wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Man erhält ein kristallines Gemisch der diastereomeren 1-Indanole. NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 1,13 ppm d 3 H Methylgruppe, δ 1,76 ppm breit 1 H OH-Gruppe, δ 2,05 ppm m 2 H aliphatische Protonen der Cyclen, δ 2,15–2,71 ppm m 2 H aliphatische Protonen des Indanolrings, δ 2,87 ppm m 4 H aliphatische Protonen der Cyclen, 5 3,08 ppm 1 H aliphatisches Proton des Indanolrings, δ 4,17 und 4,93 ppm d 2 H bei OH-Funktion am Indanolring, δ 7,08 und 7,23 ppm d 2 H aromatisch.

Ausbeute 69,62 g, 369,8 mmol, 98,3% d. Th. MS (GC-MS) m/z 188 (M+ 100%), (188,267 g mol⁻¹).

Darstellung von 5, 6-Cyclopenta-2-methylinden

69,62 g (369,8 mmol) des Diastereomerengemisches der 2-Methyl-5,6-cyclopentylindan-1-ole werden in 500 ml Benzol gelöst und anschließend werden 3–5 g p-TosOH zugegeben und die Emulsion 3/4 h am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 200 ml K₂CO₃-Lösung neutralisiert und dreimal mit Wasser gewaschen. Danach wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt.

Das Produkt kristallisiert farblos aus n-Pentan, Ausbeute 57,67 g, 338,7 mmol entsprechend 91,6% d. Th. NS (GC-MS) m/z 170 (M+ 100%), (170,225 g mol⁻¹).

NMR (200 MHz, CDCl₃ 7,24 ppm): δ 2,23 ppm m/s 5 H Methylen- und 2-Methyl-Gruppe des Indensystems, δ 3,01 ppm t 4 H Methylengruppen, δ 3,32 ppm s 2 H Methylengruppe acide, δ 6,51 ppm s 1 H olefinisch Indensystem, δ 7,20 und 7,34 ppm s 2 H aromatisch. 13-NMR (200 MHz, CDCl₃): 5 16,8 ppm Methylgruppe, δ 25,8 ppm Methylengruppe des 5er-Cyclus, δ 32,66 und 32,72 ppm Methylengruppen des Cyclus, δ 42,2 ppm Methylengruppe des Indensystems, δ 127,1 ppm tertiäres C-Atom des Indensystems, 5 115,5 und 119,5 (jeweils mit H) ppm aromatische C-Atome, dito ohne H für 139,6, 141,7, 142,1, 144,4 und 145,0 ppm incl. 4° olef. C-Atom des Indensystems (cf. CH-Korrelation und HH-COSY).

Darstellung von 1-(9-Fluorenyl)-2-(1-(5,6-cyclopenta-2-methyl)indenyl)ethan

3,89 g 2-Methyl-5,6-cyclopentylinden-1 (22,85 mmol) werden in 150 ml Dioxan mit 14,3 ml n-BuLi deprotoniert und anschließend mit einer Lösung von 25,13 mmol 2-(9'-Fluorenyl)ethyltrifluormethansulfonat in 100 ml Dioxan versetzt. Man läßt über Nacht rühren, erwärmt 1/2 h auf 60°C und quencht die Lösung mit ca. 3 ml H₂O. Das Dioxan wird entfernt und das Produkt mit dreimal 200 ml Et₂O extrahiert. Man erhält ohne chromatographische Aufarbeitung liefert 6,49 g (17,9 mmol, 78,3% d.Th.) eins farblosen kristallinen Produktes.

NMR (200 MHz, CDCl₃ 7,24 ppm): 5 1,89 ppm s 3 H Methylgruppe, δ 1,41 ppm–1,72 ppm m 4 H aliphatische Protonen der Brücke, δ 2,10 ppm pseudo-t 2 H aliphatische Protonen des Cyclus, δ 2,90 ppm pseudo-t 4 H aliphatische Protonen des Cyclus, δ 3,87 ppm t 1 H aliphatisches Proton des Fluorensystems, δ 6,40 ppm s 1 H Indenproton, δ 6,98 und 7,07 ppm aromatische Protonen des Indensystems, δ 7,31 bis 7,77 ppm m 8 H aromatisch des Fluorens.

MS (FD) m/z 362,5 (M+ 100%).

Darstellung von 1-(9-Fluorenyl)-2-(1-(5,6-cyclopenta-2-methyl)indenyl)ethanzirkonocendichlorid

1,711 g 1-[1'-(2'-Methyl)5',6'-cyclopentylindenyl-2-(9''-Fluorenyl)]ethan (4,72 mmol) werden in 100 ml Toluol gelöst, mit 10 ml Dioxan versetzt und mit 5,9 ml n-BuLi bei tiefer Temperatur deprotoniert.

Man läßt ca. 1 h rühren und kühlt dann die Suspension wieder auf –78°C ab. Nun werden 1,10 g ZrCl₄ zugegeben. Diese Suspension wird noch 14 h bei RT gerührt, wobei sich ein feines rotes Pulver bildet, das nach dem Abtrennen von gebildetem LiCl aus Toluol kristallisiert werden kann.

Ausbeute 2,148 g (4,11 mmol, 87,1% d.Th.).

NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄ 80°C): δ 2,00 ppm m 2 H Methylengruppe Cyclopentanring (J = 6,8–7,5 Hz), δ 2,15 ppm s 3 H Methylgruppe, δ 2,79 bis 2,94 ppm m 4 H Methylengruppen Cyclopentanring benachbart dem aromatischen System (J = 7,5–9,7 Hz), δ 4,05 ppm m (J = 3,5–13,2 Hz) 2 H aliphatische Protonen der Brücke (beim Fluoren), 5 3,83 und 4,57 ppm m (J = 4,2–10,0 Hz) je 1 H aliphatische Protonen der Brücke (diastereotop), δ 6,05 ppm s 1 H Indenproton, δ 7,03 bis 7,85 ppm m 10 H aromatisch.

MS (EI) m/z 5,22,6, Isotopenmuster entsprechend der natürlichen Verteilung.

EA CH-Verbrennungsanalyse:

Berechnet:

64,35%; C 4,63% H;

Gefunden:

64,08/63,89%; 4,53/4,63%.

Polymerisationsbeispiel

- 5 Alle Polymerisationen wurden in 300 ml Toluol unter den in der Tabelle 1 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Die NMR-Daten wurden mit einem Bruker AMX 500 Gerät gemessen und nach Literaturdaten ausgewertet.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

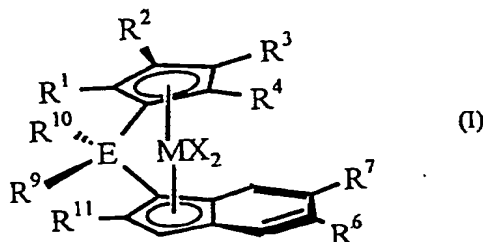
60

65

TABELLE 1

Run No.	Catalyst	Amount #	Tp [°C]	C3 [mol l-1]	Yield [g]	tp [min]	Activity *	Tg [°C]	Tm [°C]	Mw	Mw/Mn
P 36	Flu-Et-Ind	7,5	30	2,9	36,87	33	3080	-5,9	50,2	171.000	1,96
P 45	Flu-Et-Ind	10	35	4,92	115,23	39	3603	-7,5	51,7	95.700	1,74
Run No.	Pentaden in %	mmmm	mmmr	mmmr	mmmr	mmmr+rmrr	mmmr	rrrr	rrrr	mmmr	Al/Zr
P 36		36,7	18,5	2,1	21,1	5,0	0,0	2,5	3,7	10,3	2000
P 45		36,5	17,9	1,7	21,0	5,8	0,3	3,1	3,6	10,1	2000
	# in μ mol		* kgPP/mol[Zr] mol[C3] h								

1. Lineares isotaktisches Polymer, das aus einem oder mehreren C₂- bis C₂₀-Olefinen aufgebaut ist, dessen Isotaktizität durch eine statistische Verteilung von Stereofehlern in der Polymerkette im Bereich von 25–60% [mmmm]-Pentadenkonzentration liegt, mit der Maßgabe, daß eine willkürliche oder auch regelmäßige Abfolge von isotaktischen und ataktischen Blöcken ausgeschlossen ist, wobei das Polymer ein mittleres Molekulargewicht M_w im Bereich 100 000 bis 800 000 g/mol und einen TG von –50 bis +30 aufweist.
2. Isotaktisches Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die [rmrm]-Pentade max. 2,5% der gesamten Pentadenfläche beträgt und die [rrrr]- und die [mrrr]-Pentaden jeweils größer als die [rmrm]-Pentade sind.
3. Isotaktisches Polymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein thermoplastisch-elastisches Verhalten hat.
4. Lineares isotaktisches Polymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefin ein C₃- bis C₂₀-Alk-1-en ist.
5. Isotaktisches Polymer nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Alk-1-en ausgewählt ist aus Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen.
6. Isotaktisches Polymer, nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefin ein C₅- bis C₂₀-Cycloolefin ist.
7. Isotaktisches Polymer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefin ausgewählt ist aus Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen und seinen Derivaten.
8. Isotaktisches Polymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Polypropylen ist.
9. Isotaktisches Polymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer aufgebaut aus Propylen und einem C₄-C₂₀-Olefin und/oder Cycloolefin ist.
10. Isotaktisches Polymer nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Terpolymer aufgebaut aus Propylen, einem C₂-C₂₀-Olefin und einem Cycloolefin ist.
11. Verfahren zur Herstellung von linearen isotaktischen Polymeren, die aus mindestens einem Monomer eines C₂- bis C₂₀-Olefin aufgebaut sind und dessen Taktizität im Bereich zwischen 25 und 60% [mmmm]-Pentadenkonzentration variiert, wobei eine willkürliche oder auch regelmäßige Abfolge von isotaktischen und ataktischen Blöcken ausgeschlossen ist, in dem ein C₂- bis C₂₀-Olefin in Gegenwart einer Katalysatorkombination enthaltend einen Metallkomplex der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹–R⁷ lineares oder verzweigtes C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits einen oder mehrere C₁- bis C₆-Alkylreste als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₈-Aryl oder Arylalkyl oder Alkylaryl, wobei R¹/R², R³/R⁴, R⁶/R⁷ teilweise oder gleichzeitig in 5- bis 7-gliedrige ankondensierte Cycloalkyl- oder Arylringe eingebunden sein können;

R⁹, R¹⁰ C₁- bis C₃-Alkyl, 4- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, Aryl, wobei R⁹, R¹⁰ gemeinsam mit E ein 4-7-gliedriges Cycloalkyl oder Aryl bilden kann,

R¹¹ C₁- bis C₈-Alkyl, Aryl, C₁- bis C₈-Oxyalkyl, C₁- bis C₈-Trialkylsiloxyl;

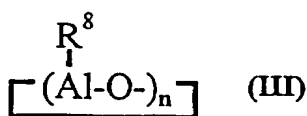
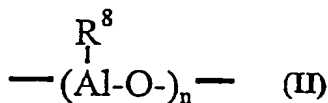
M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal

X Halogen oder C₁- bis C₈-Alkyl, Aryl, Benzyl

E Kohlenstoff, Silicium, Germanium oder 1,2-Ethyl, 1,3-Propyl, 1,4-Butyl und einen Aktivator,

umgesetzt wird.

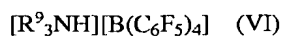
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator eine offenkettige oder cyclische Aluminanverbindung der allgemeinen Formel II oder III



wobei R⁸ eine C₁ bis C₄-Alkylgruppe und n für eine Zahl zwischen 5 und 30 steht, und/oder ein kationischer Aktivator der allgemeinen Formeln IV–VI

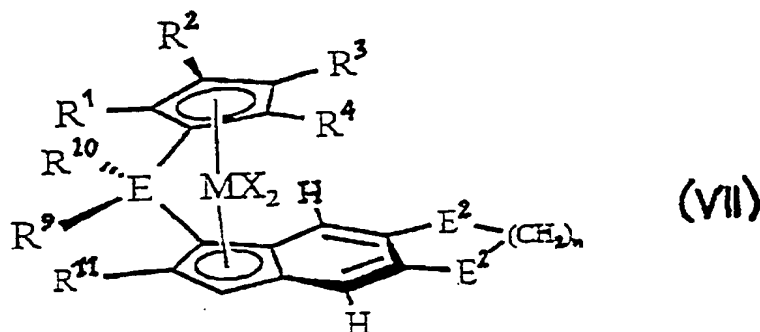
B(C₆F₅)₃ (IV)

R⁹₃C[B(C₆F₅)₄] (V)



wobei R^9 eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, bedeutet, ist.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallkomplex nach der allgemeinen Formel I bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel VII ist



worin die Reste R^1 bis R^{11} , die in der allge-

meinen Formel 1 angegebene Bedeutung besitzen und $E^2 = CH_2$, O oder S und $n = 1$ oder 2 ist.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I und der Aktivator nach den allgemeinen Formeln II-VI in solchen Mengen verwendet werden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus dem Alumoxan und/oder Bor aus dem kationischen Aktivator und dem Übergangsmetall aus dem Metallocenkomplex im Bereich von 1 : 1 bis 106 : 1 liegt.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisationsreaktion in der Gasphase, in Suspension oder in überkritischen Monomeren, insbesondere in unter den Polymerisationsbedingungen inerten Lösungsmitteln durchgeführt wird.

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12-15, dadurch gekennzeichnet, daß als inerte Lösungsmittel Lösungsmittel eingesetzt werden, die keine reaktiven Moleküle enthalten, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder Alkane wie z. B. Propan, n-Butan, i-Butan, Pentan, Hexan, Heptan oder Gemische hiervon.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12-16, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei Drücken von 1 bis 100 bar, vorzugsweise von 3 bis 20 bar und insbesondere von 5 bis 15 bar, Temperaturen von -50 bis 200°C, bevorzugt 10 bis 150°C und insbesondere bei 20 bis 40 °C durchgeführt wird.

18. Verwendung der isotaktischen Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, oder als Schlagzähmodifikator in Polymeren.

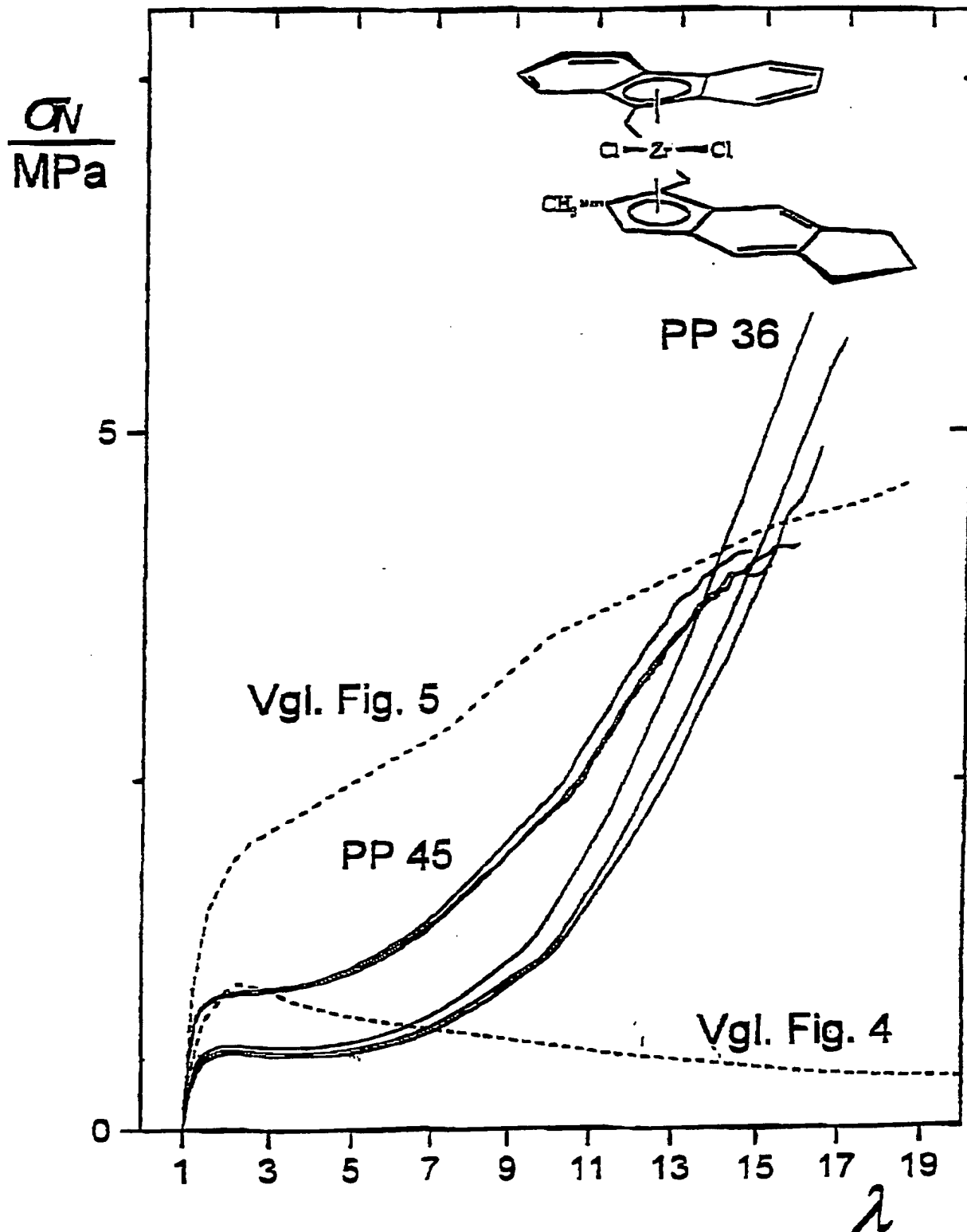
19. Katalysatorkombination zur Herstellung von linearen isotaktischen Polymeren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Metallocenverbindung der allgemeinen Formel I und/oder VII sowie einen Aktivator enthält, wobei die allgemeine Formel I und VII wie in Anspruch 11 bzw. 13 definiert sind.

20. Katalysatorkombination nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator durch die allgemeinen Formeln II-VI bestimmt ist, wobei die allgemeinen Formeln II-VI wie in Anspruch 12 definiert sind.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG. 1



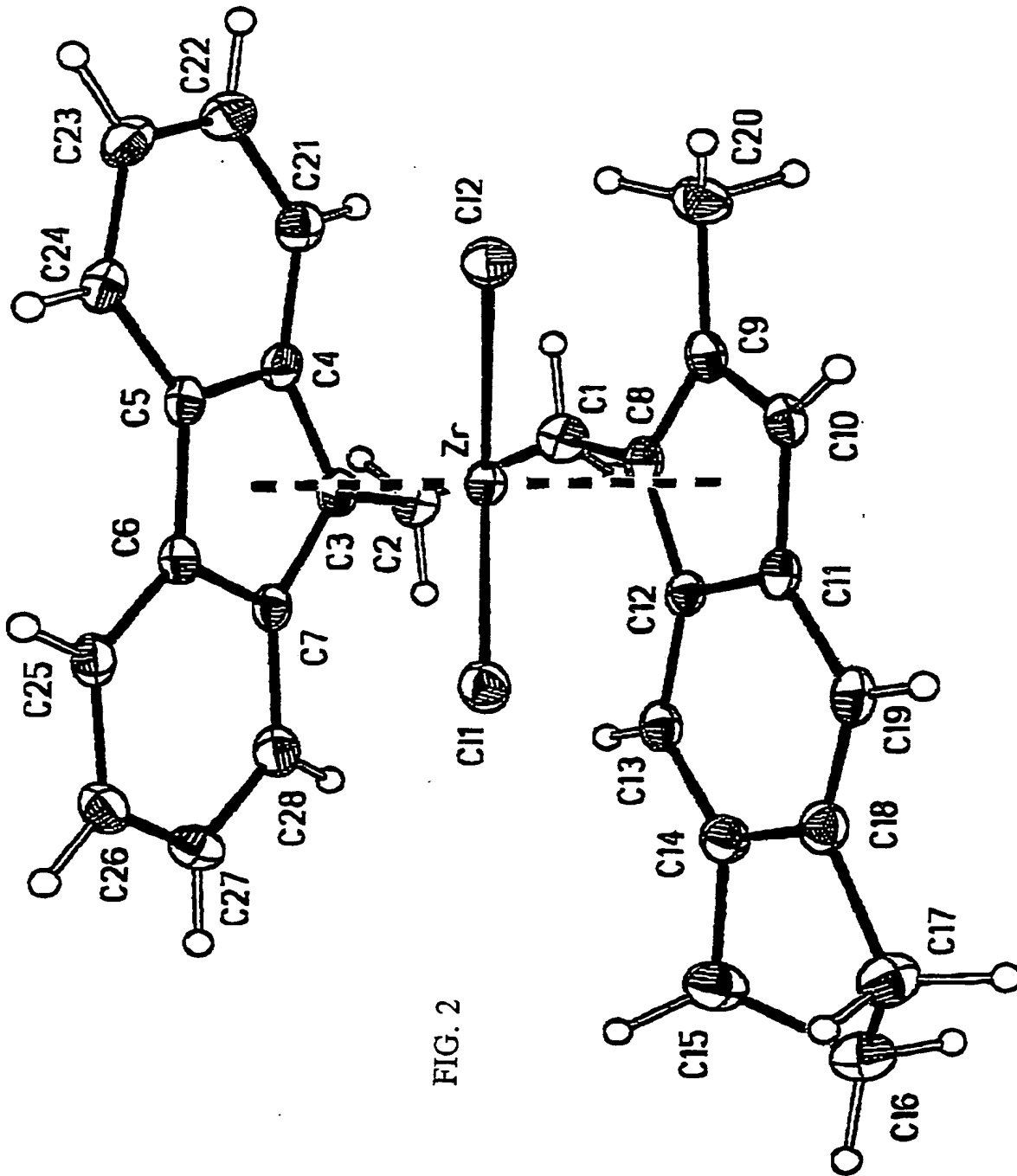
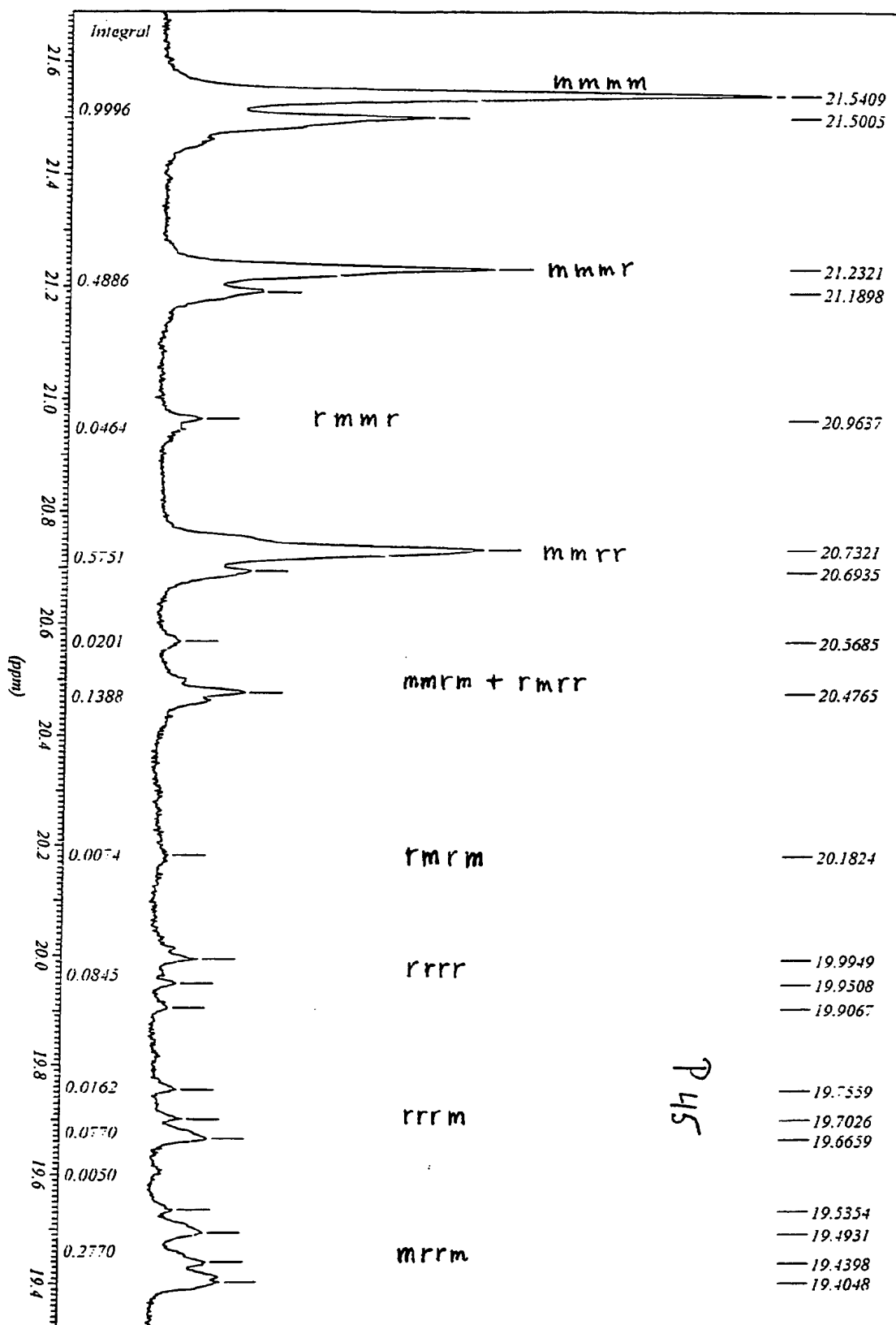


FIG. 2

FIG. 3



Dietrich: Probe: P45UD; 352K

FIG. 4

